

Compléments sur la structure de la matière

I Emulsion

1) Vocabulaire

On définit un **milieu colloïdal** comme la dispersion d'une première phase au sein d'une autre phase, les deux phases étant non miscibles. La taille de la phase dispersée est comprise entre 1 nm et 1 μm . L'ensemble doit apparaître homogène à l'œil nu et au microscope optique. La limite supérieure de taille est un peu arbitraire, le critère principal est l'absence de sédimentation évidente. Dans le cas où il y a uniquement deux phases, voici le nom des milieux colloïdaux, noms souvent empruntés directement à la vie courante où les milieux colloïdaux sont très abondants :

		Phase dispersée		
		solide	liquide	gaz
Phase continue	Solide	dispersion	Emulsion solide	Mousse solide
	Liquide	Sol ; suspension	émulsion	Mousse
	gaz	Aérosol (fumée)	Aérosol (brouillard)	

Par abus de langage, les milieux colloïdaux sont souvent appelés « émulsion » alors qu'en toute rigueur, l'**émulsion** est un milieu colloïdal liquide/liquide uniquement.

Une émulsion n'est pas stable en général : les phases différentes se séparent naturellement par décantation à cause de leurs densités différentes.

2) Comment stabiliser une émulsion ?

Une émulsion se rencontre très souvent lorsque sont en présence une phase grasse et une phase aqueuse (exemple : vinaigrette, crème liquide, lait...). On gardera cet exemple dans la suite.

La présence ou l'ajout d'entités amphiphiles permet de stabiliser l'émulsion : la dualité de ces molécules les conduits à se localiser aux interfaces où chacune de leurs parties est au contact d'un environnement favorable : tête hydrophile lipophile éventuellement chargée en phase aqueuse et queue lipophile hydrophobe en phase grasse.

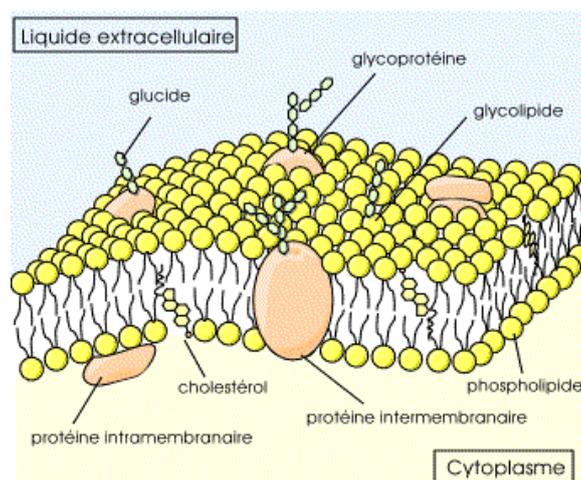
La stabilisation se fait par deux processus :

- Diminution de la tension superficielle entre les deux phases (les molécules à la surface sont en effet perturbées, le comportement élastique se fait moins sentir) et donc surface de contact plus grande possible avec la formation de très nombreuses minuscules gouttes, on appelle pour cela les molécules amphiphiles des « tensioactifs »
- Souvent chargés, les entités amphiphiles fournissent une charge à chaque gouttelette de même signe que ses voisines : les gouttelettes de la phase dispersée ont ainsi tendance à se repousser et non pas à se réunir pour séparer les deux phases.

(*) Faire une recherche pour savoir, qui dans la mayonnaise ou dans la vinaigrette jouent les rôles de phase grasse, phase aqueuse, d'amphiphile et donc de tensioactif.

Remarque : cas des membranes

Dans certains cas, les entités amphiphiles s'associent en bicouche formées de l'association de deux monocouches dont les faces identiques sont en regard. Les phospholipides avec quelques autres protéines composent l'essentiel (60%) de la structure des membranes des organites vivants (cellule, vacuoles, mitochondrie) : l'intérieur et l'extérieur de ces organites sont des milieux aqueux, les entités amphiphiles positionnent ainsi leurs têtes hydrophiles à l'extérieur de la membrane :



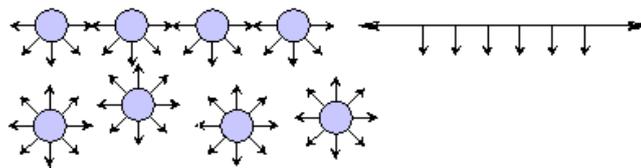
Référence : Marie Terrien, Josette Fournier, chimie du petit déjeuner, collection formation, p.95 et suivantes

II Tension superficielle

1) Définition

L'exemple est pris pour une interface liquide-gaz mais est généralisable à toute interface entre deux phases.

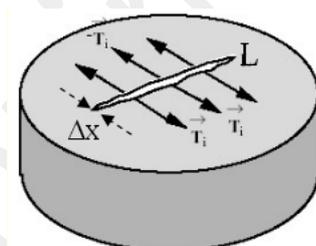
Une molécule de liquide attire les molécules qui l'entourent et en retour elle est attirée par toutes ces molécules (voir figure ci-contre). Pour les molécules qui sont dans le liquide, la résultante totale de ces forces est globalement nulle, et en interagissant avec toutes les autres, elles sont toutes en équilibre. Quand ces molécules sont en surface, elles sont attirées par les molécules au dessous et celles à côté, mais pas par celles extérieures. La résultante est une force dirigée vers l'intérieur du liquide. De cette manière, la cohésion entre molécules, engendre une force tangente à la surface. Donc la surface d'un fluide se comporte comme une membrane élastique qui enveloppe et comprime le liquide en dessous.



Imaginons qu'on veuille créer à la surface libre de ce liquide une ouverture en forme de fente, de longueur L et de largeur Δx très petite : il faut pour cela exercer en plusieurs points de l'ouverture des forces T_i , qui doivent être des forces de traction. En effet, le liquide tend à s'opposer à cette opération en développant une force de norme F qui s'oppose aux forces T_i . La norme F est proportionnelle à la longueur L de la fente. On peut donc écrire

$$F = \gamma_{\text{gaz-liquide}} * L$$

$\gamma_{\text{gaz-liquide}}$ est appelée **tension superficielle pour l'interface entre le gaz et le liquide considérée, elle s'exprime en N.m^{-1} dans le SI.**



La norme F de cette force est d'autant plus grande et donc la tension superficielle a une valeur d'autant plus grande que les molécules en surface sont davantage attirées à l'intérieur du liquide et donc que les structures microscopiques des deux phases sont différentes (par exemple une phase totalement apolaire et une phase totalement polaire rendront compte d'une tension superficielle importante ; une valeur de $100.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ est élevée : Hg dans l'air).

2) Conséquences directes dans la vie courante

A cause du comportement de membrane élastique de la surface d'un fluide dans un gaz, la pression à l'intérieur du fluide est plus grande que la pression à l'intérieur du gaz.

Cette membrane permet à une aiguille de flotter sur l'eau ou à un gerris de marcher à la surface d'une mare.

De façon analogue, il faut dépenser de l'énergie pour élargir la surface entre une phase liquide et une phase vapeur : il est difficile de décoller une lamelle de verre d'une lame de verre lorsqu'un fin film d'eau est présent entre les deux car alors on doit créer une surface air-eau pour les séparer, en plus de la surface eau-verre déjà existante.

3) Mouillabilité et angle de contact

Une goutte de liquide déposée sur une plaque plane et horizontale peut :

- soit s'étaler, on dit que le liquide mouille parfaitement le solide ;
- soit former une lentille avec deux cas de figure :
 - o $\theta < 90^\circ$: le liquide mouille imparfaitement le solide
 - o $\theta > 90^\circ$: le liquide ne mouille pas le solide (gouttes d'eau sur les plumes d'un canard enduite d'une substance grasse hydrophobe). Il ne le mouille pas du tout si $\theta = 180^\circ$ (recherché pour des vêtements parfaitement imperméables)

L'angle θ s'appelle **l'angle de contact**. Il dépend à la fois du liquide, du solide qui le supporte ou le contient et du gaz qui environne les deux. Trois paramètres sont donc à prendre en compte :

- la tension superficielle γ_{sl} entre le solide et le liquide ;
- la tension superficielle γ_{lv} entre le liquide et la vapeur (ou gaz) ;
- la tension superficielle γ_{sv} entre le solide et la vapeur ;

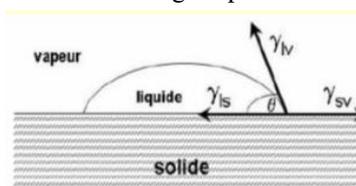
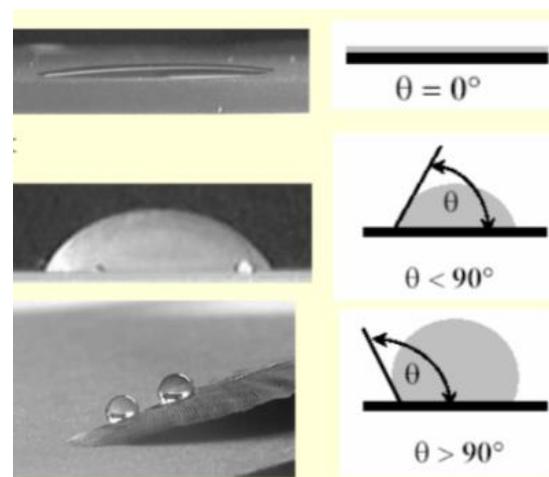
Le schéma ci-dessous montre les trois forces en présence représentées par leurs tensions superficielles correspondantes.

La formule donnant $\cos(\theta)$ pour une goutte en équilibre s'appelle formule de Young-Dupré.

(* Montrer, en utilisant cette formule, qu'un liquide qui a moins d'affinité avec le solide, mouille moins sur ce solide.

Coup de pouce : On pourra faire deux dessins comparatifs.

Référence : http://phymain.unisciel.fr/wp-content/uploads/2014/03/bonne_meca_flu.pdf



L'équilibre de la goutte se traduit par

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta, \text{ soit}$$

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$$